

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-078576

(43)Date of publication of application : 12.03.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
G11B 7/24

(21)Application number : 02-190407

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1990

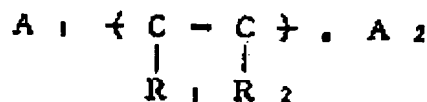
(72)Inventor : ABE MICHIHARU  
UMEHARA MASAOKI

## (54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording medium adaptable to an optical pickup more finely throttling condensing beam and using laser beam with a wavelength of 300-500 nm possible to perform high density recording by providing a membrane containing a specific diarylpolyene compound on a substrate.

CONSTITUTION: An optical data recording medium is formed by providing a membrane containing a diarylpolyene represented by general formula (wherein A1 and A2 are an aryl group and may be same or different, R1 and R2 are a hydrogen atom, a halogen atom or an alkyl group and n is an integer of 2 or more) on a substrate. By adding the specific polyene compound to a recording layer, this optical data recording medium has extremely high light absorbing capacity in the vicinity of a wavelength of 400-500 nm and shows log (molecular absorption coefficient) of about 5.0 in many cases. Therefore, the recording properties to laser beam in the vicinity of a wavelength of 400-500 nm are excellent and high density recording is possible.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-78576

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月12日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

W

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光情報記録媒体

⑯ 特 願 平2-190407

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

⑱ 発 明 者 安 倍 通 治 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 発 明 者 梅 原 正 彬 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

基板上に下記一般式で示されるジアリールポ  
リエン化合物を含む薄膜を設けたことを特徴と  
する光情報記録媒体。



(式中、

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>：アリール基、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>は同一で  
も異なってもよい。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>：水素原子又はハロゲン、アルキル  
基などの置換基

n：2以上の整数

を表わす)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光ディスク、光カードなどのレー  
ザー集光ビームを用いて情報を記録、再生する

光情報記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来、実用的な半導体レーザー用有機記録材  
料としては、光波長 750nm～850nm のものが知  
られている。代表的なものはシアニン色素など  
のポリメチン色素、フクロシアニン色素、ナフ  
トキノン色素、ナフトロシアニン色素、スクワ  
リリウム色素などの薄膜を基板上に設けたもの  
である。〔安倍、光ディスク用有機記録材料、  
有機エレクトロニクス材料研究会編、ぶんしん  
出版(1989)〕

しかしながら、これらの色素は 400nm～500  
nmの短波長領域においては光吸収性、光反射性  
を持たず、高密度記録性に限界があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は集光ビームをより細く絞り込み、高  
密度記録可能な波長 300nm～500nm のレーザを  
用いた光ピックアップに適用できる記録媒体を  
提供することを目的とする。集光ビームは波長  
が短くなる程、細く絞ることができるので現状

の波長 800nm における記録密度の 2.5倍～7倍を達成可能にする。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、記録材料として特定のポリエン化合物を採用することが有効であることを知見し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、基板上に下記一般式で示されるジアリールポリエン化合物を含む薄膜を設けた光情報記録媒体である。



(式中、

$A_1$ 、 $A_2$ ：アリール基、 $A_1$ と $A_2$ は同一でも異なってもよい。

$R_1$ 、 $R_2$ ：水素原子又はハロゲン、アルキル基などの置換基

$n$ ：2以上の整数

を表わす)

上記一般式において、 $A_1$ 、 $A_2$ のアリール

は同一であることが一般的であるが異なってもよい。

$R_1$ 、 $R_2$ は水素原子が一般的であるが、ハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基などで置換されていてもよい。

$n$ は2以上の整数であるが、3～12が吸収波長からみて特に好ましい。

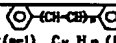
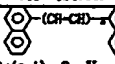
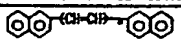
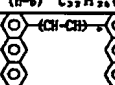
$A_1$ 、 $A_2$ に適用できるアリール基としては、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、アントラセニル基、置換アントラセニル基、フェナンスレニル基、置換フェナンスレニル基などが挙げられる。又、前記の置換基としてはハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基等が挙げられる。次に一例として $A_1 = A_2$ 、 $R_1 = R_2 =$ 水素原子の場合の吸収極大波長を表1に示す。

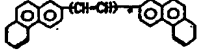
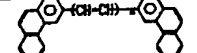
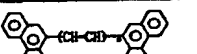
表1 本発明に用いられる色素の最大吸収波長

$A_1 = A_2$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
フェニル基	334nm	358nm	384nm	403nm	420nm	435nm	449nm	462nm	474nm	485nm	495nm
1-ナフチル基	362	381	400	422	438	451	465	478	490	501	511
2-ナフチル基	368	379	389	415	432	438	452	475	487	498	508
1-ナフチル基	423	433	452	468	473	488	503	515	527	538	548
2-ナフチル基	378	386	414	428	443	458	472	485	497	508	518
3-フェナンスレニル基	371	390	408	426	441	459	465	488	490	491	501
9-フェナンスレニル基	387	384	408	429	436	449	461	476	488	499	509

本発明光情報記録媒体の記録層材料として使用する上記特定構造を有するポリエン化合物としては、以下に例示するものを挙げることができる。

各構造式は、一般式を示し、 $n$ は表1に対応して2～12の整数をあらわす。

色素番号	化 合 物
10001	 ジフェニルポリエン( $n=1$ ) $C_{10}H_{10}$ (180)
10002	" ( $n=2$ ) $C_{12}H_{14}$ (208)
10003	" ( $n=3$ ) $C_{14}H_{18}$ (232)
10004	" ( $n=4$ ) $C_{16}H_{22}$ (258)
10005	" ( $n=5$ ) $C_{18}H_{26}$ (284)
10006	" ( $n=6$ ) $C_{20}H_{30}$ (310)
10007	" ( $n=7$ ) $C_{22}H_{34}$ (338)
10101	 1,1'-ビナフチルポリエン( $n=1$ ) $C_{22}H_{18}$ (280)
10102	" ( $n=2$ ) $C_{24}H_{22}$ (308)
10103	" ( $n=3$ ) $C_{26}H_{26}$ (332)
10104	" ( $n=4$ ) $C_{28}H_{30}$ (358)
10105	" ( $n=5$ ) $C_{30}H_{34}$ (410)
10111	 2,2'-ビナフチルポリエン( $n=1$ ) $C_{22}H_{18}$ (280)
10112	" ( $n=2$ ) $C_{24}H_{22}$ (308)
10113	" ( $n=3$ ) $C_{26}H_{26}$ (332)
10114	" ( $n=4$ ) $C_{28}H_{30}$ (358)
10115	" ( $n=5$ ) $C_{30}H_{34}$ (384)
10116	" ( $n=6$ ) $C_{32}H_{38}$ (410)
10201	 1,1'-[7,7]ジフェナンスレニルポリエン( $n=1$ ) $C_{30}H_{20}$ (340)
10202	" ( $n=2$ ) $C_{32}H_{22}$ (408)

色素番号	化 合 物
10203	1,1'-ビフタリルニヒドロキノン(n=2) $C_{28}H_{20}$ (432)
10204	" (n=4) $C_{32}H_{24}$ (456)
10205	" (n=5) $C_{34}H_{26}$ (464)
10206	" (n=6) $C_{36}H_{28}$ (510)
10301	 2,2'-ビフタリルニヒドロキノン(n=1) $C_{26}H_{20}$ (380)
10302	" (n=2) $C_{28}H_{22}$ (406)
10303	" (n=3) $C_{30}H_{24}$ (432)
10304	" (n=4) $C_{32}H_{26}$ (458)
10305	" (n=5) $C_{34}H_{28}$ (484)
10306	" (n=6) $C_{36}H_{30}$ (510)
10311	 2,2'-ビフタリルニヒドロキノン(n=1) $C_{26}H_{20}$ (380)
10312	" (n=2) $C_{28}H_{22}$ (406)
10313	" (n=3) $C_{30}H_{24}$ (432)
10314	" (n=4) $C_{32}H_{26}$ (458)
10315	" (n=5) $C_{34}H_{28}$ (484)
10316	" (n=6) $C_{36}H_{30}$ (510)
10321	 8,9'-ビフタリルニヒドロキノン(n=1) $C_{26}H_{20}$ (380)
10322	" (n=2) $C_{28}H_{22}$ (406)
10323	" (n=3) $C_{30}H_{24}$ (432)

色素番号	化 合 物
10324	8,9'-ビフタリルニヒドロキノン(n=4) $C_{32}H_{24}$ (458)
10325	" (n=5) $C_{34}H_{26}$ (484)
10326	" (n=6) $C_{36}H_{28}$ (510)

本発明の光情報記録媒体は基本的には基板と記録層とから構成されるものであるが、必要に応じて更に下引層、保護層、反射層などを設けることもできる。又、記録層同士を内側にして2枚の記録媒体を対向させたいわゆるエアースンドイッチ構造にすることも可能である。

本発明における記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には上記本発明の色素が含有されている必要がある。又、記録層の形成にあたっては本発明の色素を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。更に本発明の上記色素は他の染料例えばフタロシアニン系染料、テトラヒドロコリン系染料、ジオキサジン系染料、トリフェノチアジン系染料、フェナンスレン系染料、シアニン(メロシアニン)系染料、ナフトキノロン系染料、

アントラキノロン(インダンスレン)系染料、キサンテン系染料、本発明の上記色素以外のトリフェニルメタン系染料、クロコニウム系染料、ビリリウム系染料、アズレン系染料など又は金属、金属化合物例えばIn、Sn、Te、Bi、Al、Se、TeO<sub>2</sub>、SnO、As、Cdなどと混合分散あるいは顔料の形態で用いることもできる。又、本発明の上記色素は高分子材料例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料もしくはシランカップリング剤などの中に混合分散して用いてもよいしあるいは特性改良の目的で安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることもできる。

次に図面について本発明による光情報記録媒体の構成を説明する。

第1図に示すように、本発明の光情報記録媒体は基本的には基板1上に本発明の色素を含む

記録層2を設けたものである。又、記録層は光反射層と光吸収層とを任意の順序で組合せた2層構成とすることもできる。

記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶液塗布などの通常の手段によって行うことができる。塗布法を用いる場合には本発明の色素などを有機溶媒に溶解してスプレー、ローラーコーティング、ディッピング及びスピニングなどの慣用のコーティング法によって行われる。有機溶媒としては一般にはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンな

どの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。記録層の膜厚は $100\text{\AA} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $200\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$ が適当である。又、記録層は基板側からの反射率が少なくとも15%であることが記録再生に望ましい。

基板1は基板側から記録再生を行う場合は使用レーザー光に対して透明でなければならず、又、記録層側から行う場合は透明である必要はない。基板としてはガラス、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、エポキシ、ポリイミド、ポリメチルメタクリレートなどのプラスチック、金属、セラミックスが通常使用されるがその他記録媒体に使用されるものならどれでもよい。

又、第2図ないし第6図に示すように第1図の構成のものに更に下引層3及び/又は保護層4及び/又は反射層5を設けた構成とすること

などを用いることができる。下引層の膜厚は $0.01 \sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 10\mu\text{m}$ が適当である。又、保護層4はキズ、ホコリ、汚れなどからの保護及び記録層の化学的安定性の向上を目的として設けられ、その材料としては下引層と同じ材料を使用することができる。保護層の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以上好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上が適当である。

更に、本発明による光情報記録媒体の別の構成としては、第1図ないし第4図に示した同一構成の2枚の記録媒体(場合によりその1枚を基板のみとして)を用い記録層2を内側に配置して密封したいわゆるエアースاندイッチ構造にしてもよいし、保護層4を介して接着したいわゆる密着サンドイッチ構造(貼り合せ構造)にしてもよい。

情報の記録はレーザー光をレンズにより集光し記録層上に微細な穴(ピット)を形成することによりなされ、読出しは微弱なレーザー光を照射しピット部とそれ以外の部分の反射率の差を利

もできる。この際、下引層及び/又は保護層中には本発明の上記式で表わされる色素が含有されていてもよい。

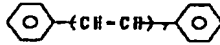
下引層3は(a)接着性の向上、(b)水又はガスなどのバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板の保護及び(f)プレグループの形成などを目的として使用される。(a)の目的に対しては前記高分子材料及びシランカップリング剤などの種々の物質を用いることができ、(b)、(c)の目的に対しては上記高分子材料以外に無機化合物例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{SiN}$ など、金属又は半金属例えば $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ などを用いることができる。(d)の目的に対しては金属例えば $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ など又は金属光沢を有する有機薄膜例えばメチン系染料、キサンテン系染料などを用いることができ、そして(e)、(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂

用して行うことができる。

なお、レーザー光源として波長 $750 \sim 850\text{nm}$ の半導体レーザーの二次高調波を用いると装置の小型化が可能となる。

#### [実施例]

以下に比較例と共に実施例を掲げて本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

厚さ $1.15\text{mm}$ のガラス基板に  で示される色素を使用しその1重量%テトラヒドロフラン溶液をスピナで塗布し乾燥させて膜厚 $0.05\mu\text{m}$ の記録層を得た。反射率は $458\text{nm}$ で20%あり、Arレーザーで記録できた。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明の光情報記録媒体は、記録層に特定のポリエン化合物を含有することにより波長 $400\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 付近での光吸収能力が極めて大きく、 $\log(\text{分子吸収光係数})$ は5.0前後を示すものが多い。そのために波長 $400\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 付近のレーザー光に対する記録性

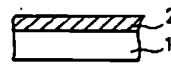
にすぐれており、高密度記録が可能である。

4. 図面の簡単な説明

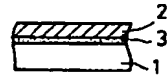
第 1 ～ 6 図は、本発明の光情報記録媒体の層構成を説明する図。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄

第 1 図



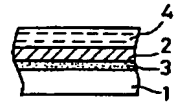
第 2 図



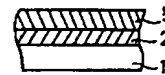
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

